



1 / 1 OrderPatent

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 05025497 A

(43) Date of publication of application: 02.02.1993

(51) Int. Cl. C11D 7/54  
 //(C11D 7/54, C11D 7:18, C11D 7:26)

(21) Application number: 03178250

(22) Date of filing: 18.07.1991

(71) Applicant: KAO CORP

(72) Inventor: ITO MASAMI

KURII ATSUSHI

OHIRA KOZO

TSUMADORI MASAKI

## (54) BLEACHING AND CLEANING OF HARD SURFACE

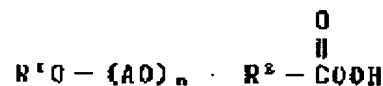
## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To improve the effect of bleaching and cleaning a hard surface by treating the surface with an aqueous solution of a specific organic peroxy acid under specified conditions.

**CONSTITUTION:** A bleaching agent composition comprising  $H_2O_2$  or a peroxide (e.g. sodium percarbonate) and an organic peroxy acid precursor which reacts with  $H_2O_2$  to yield an organic peroxy acid of the formula (wherein  $R^1$  is a 1-5C alkyl or alkenyl group that may be substituted;  $R^2$  is a 1-8C alkylene group that may be substituted or a phenylene group that may be substituted by a 1-5C alkyl; A is a 2-4C alkylene group; and (n) is 0-100) (e.g. diester of 3,6-dioxahexanoic

acid with ethylene glycol) is used in two ways. One process comprises bringing a hard surface into contact with an aqueous solution of the bleaching agent composition having a pH of 7.5 or more, allowing the system to stand for 5-30min, reducing the pH of the solution to less than 7.5, allowing the system to stand for 5-60min, and rinsing the surface. Another process comprises allowing an aqueous solution of the bleaching agent composition having a pH of 7.5 or more to stand for 5-30min, reducing the pH to less than 7.5, bringing a hard surface into contact with the resulting solution for 5-6min, and rinsing the surface.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&amp;Japio



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-25497

(43)公開日 平成5年(1993)2月2日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|---------|-----|--------|
| C 1 1 D 7/54             |      | 8827-4H |     |        |
| // (C 1 1 D 7/54         |      |         |     |        |
| 7: 18                    |      |         |     |        |
| 7: 26)                   |      |         |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数4(全 5 頁)

|          |                 |         |   |
|----------|-----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平3-178250     | (71)出願人 | 000000918<br>花王株式会社<br>東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号    |
| (22)出願日  | 平成3年(1991)7月18日 | (72)発明者 | 伊藤 正実<br>栃木県芳賀郡市貝町市塙4594 花王城見寮<br>A-411         |
|          |                 | (72)発明者 | 繰井 淳<br>埼玉県越谷市赤山町2-6 花王越谷寮                      |
|          |                 | (72)発明者 | 大平 晃三<br>栃木県宇都宮市天神2-4-39                        |
|          |                 | (72)発明者 | 妻鳥 正樹<br>栃木県河内郡南河内町薬師寺3248-3 グ<br>リーントウン134-1-7 |
|          |                 | (74)代理人 | 弁理士 古谷 馨 (外3名)                                  |

(54)【発明の名称】 硬質表面の漂白洗浄方法

(57)【要約】

【目的】 漂白洗浄効果の高い硬質表面の漂白洗浄方法を提供する。

【構成】 (a) 過酸化水素又は水溶液中で過酸化水素を生成する過酸化物と (b) 特定の有機過酸を生成する有機過酸前駆体を含有する漂白剤組成物の水溶液を以下の

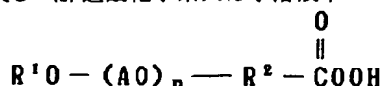
(1) 又は (2) の方法で硬質表面に適用する。

＜方法 (1)＞ (a) 成分及び (b) 成分を含有する pH7.5 以上の漂白剤組成物の水溶液を硬質表面に接触させ 5～30 分間放置し、次いで該硬質表面上の水溶液の pH を 7.5 未満に下げて更に 5～60 分間放置し、しかる後にすすぐ。

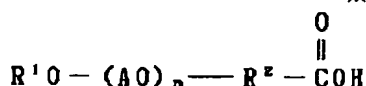
＜方法 (2)＞ (a) 成分及び (b) 成分を含有する pH7.5 以上の漂白剤組成物の水溶液を 5～30 分間放置し、次いで該水溶液の pH を 7.5 未満に下げた後、該水溶液を硬質表面に接触させ 5～60 分間放置し、しかる後にすすぐ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 過酸化水素又は水溶液中で過酸化水素を生成する過酸化物及び (b) 過酸化水素又は水溶液中 \*



〔式中、R<sup>1</sup>は置換基を有していてもよい炭素数1～5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、R<sup>2</sup>は置換基を有していてもよい炭素数1～8の直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基又は炭素数1～5の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基で置換されていてもよいフェニレン基を示し、n個のAは同一又は異なって、それぞれ炭素数2～4のアルキレン基を示し、nは0～100の数を示す。〕で表わされる有機過酸を生成する有機過酸前駆体を含有する漂白剤組成物を以下の (1) 又は (2) の方法で硬質表面に適用することを特徴とする硬質表面の漂白洗浄方法。



〔式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、A及びnは前記と同じ意味を示す。〕で表わされる有機酸の酸無水物、エステル又は酸アミドである請求項1記載の硬質表面の漂白洗浄方法。

【請求項3】 有機過酸前駆体 (b) が、一般式 (II) で表わされる有機酸とエチレングリコール、ジエチレングリコールもしくはグリセリンとのエステル又はエチレンジアミンとの酸アミドである請求項2記載の硬質表面の漂白洗浄方法。

【請求項4】 一般式 (II) 中のR<sup>1</sup>が炭素数1～4のアルキル基、R<sup>2</sup>が炭素数1～3のアルキレン基又はフェニレン基、Aが炭素数2～3のアルキレン基、nが0～20の数である請求項2又は3記載の硬質表面の漂白洗浄方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は硬質表面の漂白洗浄方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及びその課題】住居回りにおけるトイレ、浴室、風呂釜、排水管などの洗浄にくい場所の汚れは、洗浄を主目的とする普通の洗剤あるいは漂白洗浄剤ではなかなか落とすことができない。これらの汚れの除去には塩素系または酸素系漂白剤を汚れ除去主成分とする組成物の漂白作用あるいは発泡作用が利用されている。

【0003】浴室の天井、タイル目地、プラスチックの壁や台所の三角コーナーなどの黒ズミ汚れはCladosporium属等のカビの生産する色素が原因であり、また、水洗便器を長期間継続使用すると、便器の内面と溜水面、特に水封部に着色した汚れの堆積が生ずるが、この汚れは主としてリン酸カルシウム、鉄酸化物等の無機物、粗蛋

2

\*で過酸化水素を生成する過酸化物と反応して下記一般式 (I)

【化1】

(I)

※＜方法(1)＞(a)成分及び(b)成分を含有するpH7.5以上の漂白剤組成物の水溶液を硬質表面に接触させ5～30分間放置し、次いで該硬質表面上の水溶液のpHを7.5未満に下げて更に5～60分間放置し、しかる後にすすぐ。

＜方法(2)＞(a)成分及び(b)成分を含有するpH7.5以上の漂白剤組成物の水溶液を5～30分間放置し、次いで該水溶液のpHを7.5未満に下げた後、該水溶液を硬質表面に接触させ5～60分間放置し、しかる後にすすぐ。

【請求項2】 有機過酸前駆体 (b) が、下記一般式 (I)

【化2】

(II)

白や胆汁分解物等の有機排泄物、微生物或いはその代謝物等である。

【0004】これら硬質表面の汚れはクレンザーや界面活性剤だけでは落とすことが難しい為、現在は次亜塩素酸ソーダなどの塩素系漂白剤を使用した液状又はスプレー状の漂白剤組成物が使用されている。

【0005】しかしながら、次亜塩素酸ソーダを使用した硬質表面用漂白剤は、性能は優れているが目や皮膚に対する危険性が大きく、特にスプレー状のものは天井等のカビには不向きである。更に、特有の塩素系の臭いが強く、狭い浴室、トイレなどで使用するには抵抗がある上、誤って酸性の洗剤と併用したりすると有毒ガスを発生するという問題がある。

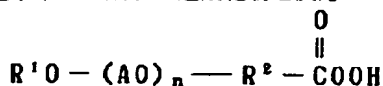
【0006】近年、このような危険性のない酸素系漂白剤を用いた硬質表面用漂白剤が検討されている。酸素系漂白剤は塩素系漂白剤に比べ漂白力が弱いという欠点がある。酸素系漂白剤の漂白力を高める漂白活性化剤としては、テトラアセチルジアミン、テトラアセチルグリコールウリル、ペンタエリスリトールテトラアセテートなどが特に優れている。しかしながら、これらの漂白活性化剤は漂白活性種として過酢酸を生成するので、刺激臭が強く硬質表面用漂白剤としての実用化は難しい。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは刺激臭のない漂白活性化剤について検討した結果、アルコキシ基を有する有機酸の無水物、エステル又は酸アミドが優れた効果を示すことを見出し、更に漂白力を高めるべく鋭意研究を続けた結果、該漂白活性化剤を含有する漂白剤組成物のpHを調節して硬質表面へ適用する方法が効果が高いことを見出し、本発明を完成するに至った。

3

【0008】即ち、本発明は、(a) 過酸化水素又は水溶液中で過酸化水素を生成する過酸化物及び (b) 過酸化水素又は水溶液中で過酸化水素を生成する過酸化物と反応 \*

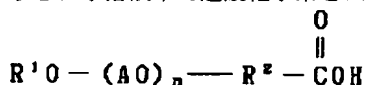


【0010】〔式中、 $\text{R}^1$ は置換基を有していてもよい炭素数1～5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、 $\text{R}^2$ は置換基を有していてもよい炭素数1～8の直鎖もしくは分岐鎖のアルキレン基又は炭素数1～5の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基で置換されていてもよいフェニレン基を示し、 $n$ 個のAは同一又は異なっており、それぞれ炭素数2～4のアルキレン基を示し、 $n$ は0～100の数を示す。〕で表わされる有機過酸を生成する有機過酸前駆体を含有する漂白剤組成物を以下の (1) 又は (2) の方法で硬質表面に適用することとを特徴とする硬質表面の漂白洗浄方法を提供するものである。

＜方法 (1)＞ (a) 成分及び (b) 成分を含有する pH7.5 以上の漂白剤組成物の水溶液を硬質表面に接触させ 5～30 分間放置し、次いで該硬質表面上の水溶液の pH を 7.5 未満に下げて更に 5～60 分間放置し、しかる後にすぐ。

＜方法 (2)＞ (a) 成分及び (b) 成分を含有する pH7.5 以上の漂白剤組成物の水溶液を 5～30 分間放置し、次いで該水溶液の pH を 7.5 未満に下げた後、該水溶液を硬質表面に接触させ 5～60 分間放置し、しかる後にすぐ。

【0011】(a) 成分のうち、水溶液中で過酸化水素を \*



【0015】〔式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、A 及び  $n$  は前記と同じ意味を示す。〕で表わされる有機酸の酸無水物、エステル又はアミドが挙げられる。

【0016】有機酸 (II) としては、メトキシ酢酸、2-メトキシプロピオン酸、p-メトキシ安息香酸、エトキシ酢酸、2-エトキシプロピオン酸、p-エトキシ安息香酸、プロポキシ酢酸、2-プロポキシプロピオン酸、p-プロポキシ安息香酸、ブトキシ酢酸、2-ブトキシプロピオン酸、p-ブトキシ安息香酸、2-メトキシエトキシ酢酸、2-メトキシ-1-メチルエトキシ酢酸、2-メトキシ-2-メチルエトキシ酢酸、2-エトキシエトキシ酢酸、2-(2-エトキシエトキシ)プロピオン酸、p-(2-エトキシエトキシ)安息香酸、2-エトキシ-1-メチルエトキシ酢酸、2-エトキシ-2-メチルエトキシ酢酸、2-プロポキシエトキシ酢酸、2-プロポキシ-1-メチルエトキシ酢酸、2-プロポキシ-2-メチルエトキシ酢酸、2-ブトキシエトキシ酢酸、2-ブトキシ-1-メチルエトキシ酢酸、2-ブトキシ-2-メチルエトキシ酢酸、2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ酢酸、2-(2-メトキシ-1-メチルエトキシ)エトキシ酢酸、2-(2-メトキシ-2-

4

\*して下記一般式 (I)

【0009】

【化3】

(I)

※発生する過酸化物としては、過炭酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム・過酸化水素付加物、ピロリン酸ナトリウム・過酸化水素付加物、尿素・過酸化水素付加物、 $4\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaCl}$ 、過ホウ酸ナトリウム一水化物、過ホウ酸ナトリウム四水化物、過ケイ酸ナトリウム、過酸化ナトリウム、過酸化カルシウム等が例示される。この中でも特に過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム一水化物、過ホウ酸ナトリウム四水化物が好ましい。

【0012】本発明の住居用漂白剤組成物には、一般式 (I) で表される有機過酸をそのままの形で使用することができる。しかしながら、有機過酸の貯蔵安定性を考慮すると、使用時に前記有機過酸を生成せしめるようにした方がよい。即ち、過酸化水素又は水溶液中で過酸化水素を生成する過酸化物 (a) と、過酸化水素と反応して前記有機過酸を生成する有機過酸前駆体 (漂白活性化剤) を併用するのが好ましい。

【0013】上記有機過酸 (I) を生成する有機過酸前駆体としては、下記一般式 (II)

【0014】

【化4】

(II)

メチルエトキシ)エトキシ酢酸、2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ酢酸、3,6-ジオキサヘプタン酸等が挙げられ、有機過酸前駆体として、これらの酸無水物が使用される。

【0017】有機酸 (II) のエステルとしては、上記の有機酸 (II) と下記多価アルコール類とのエステルが挙げられる。多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のポリエチレングリコール類；トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等のアルキレングリコール類；グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン等のポリグリセリン類等が挙げられる。

【0018】また、有機酸 (II) の酸アミドとしては、上記の有機酸 (II) と下記アミン類との酸アミドが挙げられる。アミン類としては、エチルアミン、イソプロピルアミン、2-エチルヘキシルアミン、オレイルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピペリ

5

ジン、モルホリン、ピロール、イミダゾール等が挙げられる。

【0019】これらの有機過酸前駆体のうち、特に有機酸(II)とエチレングリコール、ジエチレングリコールもしくはグリセリンとのエステル又はエチレンジアミンとの酸アミドが好ましい。一般式(II)中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はアルキル基やメトキシ基、エトキシ基などの置換基を有していてもよい。また、一般式(II)中のR<sup>1</sup>が炭素数1~4、R<sup>2</sup>が炭素数1~3のアルキレン基又はフェニレン基、Aが炭素数2~3のアルキレン基、nが0~20、特に1~5である有機過酸前駆体が特に好ましい。

【0020】過酸化水素又は過酸化物(a)は、使用時の漂白剤組成物中に1~50重量%配合し、有効酸素濃度が0.1~3重量%、特に0.2~2重量%となるようにするのが好ましい。また、有機過酸前駆体(b)は、使用時の漂白剤組成物中に特に0.5~30重量%配合するのが好ましい。

【0021】本発明に係わる漂白剤組成物は、効果をより高めるに、pHを8~13、特に9~11.5に調整するのが好ましく、この目的で緩衝剤を配合することができる。緩衝剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；水酸化アンモニウム、モノ、ジ、トリエタノール等のアミン誘導体；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩；ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のアルカリ金属ケイ酸塩；ケイ酸アンモニウム等のケイ酸塩などが挙げられる。また、更に必要に応じて硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸リチウム等のアルカリ金属硫酸塩；硫酸アンモニウム塩；重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、重炭酸リチウム等のアルカリ金属重炭酸塩；重炭酸アンモニウムなどを性能向上のため使用することもできる。これらは、漂白剤組成物中に0~30重量%配合するのが好ましい。

【0022】本発明に係わる漂白剤組成物には、漂白活性化種の汚れへの浸透を助長する目的で界面活性剤を配合する。界面活性剤としては、アルキルグリコシド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー（プルロニック）、脂肪酸モノグリセライド、アミノオキサイド等の非イオン界面活性剤；石鹸、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、スルホコハク酸モノエステル等の陰イオン界面活性剤；モノ又はジアルキルアミン及びそのポリオキシエチレン付加物；モノ又はジ長鎖アルキル第四級アンモニウム塩等の陽イオン界面活性剤；カルボベタイン、スルホベタイン、ヒドロキシスルホベタイン等の両性界面活性剤等が挙げられる。これらは漂白剤組成物中に0.5~5重量%配合するのが好ましい。

【0023】本発明に係わる漂白剤組成物中には、更に

6

必要に応じて、メタノール、エタノール、プロパノールの如き1価アルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコールの如き2価アルコール；グリセリンの如き3価アルコール等が挙げられる。更には、ジエチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルの如き2価、3価アルコールの低級1価アルコールとのモノ又はジエーテル等の水溶性溶剤、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、キシレンスルホン酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ナトリウム、尿素等の可溶化剤；浸透剤；粘土等の懸濁化剤；天然、合成高分子増粘剤；研磨剤；顔料；染料；香料などを本発明の効果を損なわない範囲で配合することができる。

【0024】本発明で使用される漂白剤組成物の使用形態としては、一剤型にして使用することもできるが、過酸化水素又は水溶液中で過酸化水素を発生する過酸化物と有機過酸前駆体を別々に分包しておき（過酸化水素を使用する時はアルカリ緩衝剤も別に分包しておくことが望ましい）、使用直前に両者を混合し（必要により水を添加し）、溶液、スラリー或いはペースト状にして、直ちに対象面に散布或いは噴霧する形態が貯蔵安定性上の懸念がないので望ましい。使用時の有効酸素濃度は一般に0.1~3%、好ましくは0.2~1%に調整される。

【0025】本発明の硬質表面の漂白洗浄方法は上記のようにして調整された本発明に係わる漂白剤組成物を以下の二つの方法のうちのいずれかによって硬質表面に適用することによって行なわれる。

＜方法(1)＞上記のようにして得られたpH7.5以上、好ましくはpH8~13、特に好ましくはpH9~11.5の本発明に係わる漂白剤水溶液を硬質表面に接触させた後5~30分間放置する。次いで塩酸、硫酸、リン酸、酢酸等の酸の水溶液を散布或いは噴霧し、該硬質表面上の水溶液のpHを7.5未満に下げ、その状態で更に5~60分間放置し、しかる後にすすぐことによりpHを下げないで放置した場合に比べて漂白洗浄効果は向上する。

【0026】＜方法(2)＞上記同様のpH7.5以上の本発明に係わる漂白剤組成物の水溶液を5~30分間放置する。次いで上記の如き酸を用いて該水溶液のpHを7.5未満に下げた後、該水溶液を硬質表面に接触させ5~60分間放置し、しかる後にすすぐ。この方法によっても優れた漂白洗浄効果が得られる。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0028】実施例1

7

- ① 5%過酸化水素水溶液…45重量%
- ② 3,6-ジオキサヘプタン酸とエチレングリコールのジエステル…5重量%
- ③ [炭酸カリ40重量%+エチレングリコールモノメチルエーテル5重量%+アルキルグリコシド4重量%]を含有する水溶液…45重量%
- 上記①～③の溶液を使用直前に混合(pH=10.5)してカビ取り剤組成物の水溶液を調製した。モデルカビプレート\*を水平に置き、上記カビ取り剤組成物水溶液を40μリットル滴下し、20分放置後、水洗、風乾した後、日本電気工業株式会社製測色計1001DPを用いて明度(L値)を測定した。その結果、L値は87であった。同様にしてモデルカビプレートに上記カビ取り剤組成物水溶液を40μリットル滴下し、10分放置し、その後リン酸水溶液を

8

滴下しpHを3.5に下げて更に10分間放置した後すすいだ。以下前記と同様にしてL値を測定した結果、92であった。

\*モデルカビプレート

クラドスポリウム・ヘルバルム (Cladoaporium herbarum) を接種し、30℃、14日間培養したプラスチック板(ABS樹脂製)をモデルカビプレートとした(プラスチック板のL値92.4、モデルカビプレートのL値60~70)。また、上記カビ取り剤組成物の水溶液をそのまま10分間放置し、次いでリン酸水溶液を滴下し、カビ取り剤組成物水溶液のpHを3.5に下げた後にこれをモデルカビプレート上に40μリットル滴下し、15分間放置した後すすいだ。上記同様にL値を測定した結果、L値は92であった。